## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 6. Februar 2003 (06.02.2003)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/010145 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 215/22, C07C 233/54, A01N 43/42

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07570

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. Juli 2002 (08.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 35 466.5 20. Juli 2001 (20.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim (DE). ULLMANN, Astrid [DE/DE]; Merowingerstr. 31, 50677 Köln (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, 42799 Leichlingen (DE). KUCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30 a, 40764 Langenfeld (DE). **HILLEBRAND**, **Stefan** [DE/DE]; Lothringer Strasse 22, 41462 Neuss (DE). TRAUTWEIN, Axel [DE/DE]; Im Aehlemaar 23, 51467 Bergisch Gladbach (DE). KONZE, Jörg [DE/DE]; Magazinstr. 61, 51147 Köln (DE). WACHENDORFF-NEU-MANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). MAULER-MACHNIK, Astrid [DE/DE]; Neuenkamper Weg 48, 42799 Leichlingen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Erklärung gemäß Regel 4.17:

hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BIPHENYL-SUBSTITUTED 4-HYDROXY-QUINOLONES AND THEIR USE AS PESTICIDES AND HERBICIDES

(54) Bezeichnung: BIPHENYLSUBSTITUIERTE 4-HYDROXY-CHINOLONE UND DEREN VERWENDUNG ALS SCHÄD-LINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL UND HERBIZIDE

(57) Abstract: The invention relates to novel biphenyl-substituted 4-hydroxy-quinolones of formula (I), in which A, B, C, D, G, W, X, Y and Z have the meanings as cited in the description, to several methods for producing these compounds and to their use as pesticides, microbicides and herbicides.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft neue biphenylsubstituierte 4-Hydroxy-chinolone der Formel (I), in welcher A, B, C, D, G, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung besitzen, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, Mikrobizide und Herbizide.



10

BIPHENYLSUBSTITUIERTE 4-HYDROXY-CHINOLONE UND DEREN VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL UND HERBIZIDE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue biphenylsubstituierte 4-Hydroxy-chinolone, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, Mikrobizide und Herbizide.

Es ist bekannt, dass 3-Phenyl-4-hydroxychinolone als nichtkompetetive Antagonisten am NMDA-Rezeptor wirken: EP-A-481 676, WO 93/11115, Rowley M. et. al., J. Med. Chem., 40, 4053-4068 (1997). Eine akarizide, insektizide, herbizide oder fungizide Wirkung wurden bisher nicht beschrieben.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I) gefunden

$$\begin{array}{c|c}
C & D & X \\
B & X & Y \\
A & N & G & X \\
H & O & W
\end{array}$$
(I)

15

20

in welcher

W für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Halogenalkyl oder Alkoxy steht,

X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano steht,

- Y für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Hetaryl steht,
- 25 Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano steht,

A, B, C und D unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkyl-S(O)<sub>n</sub>, für Halogen, Cyano oder Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

-2-

n für die Zahlen 0-2 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

5

10

20

25

worin

15 E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, in welchem eine oder mehrere Methylengruppen durch Heteroatome ersetzt sein können, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

WO 03/010145 PCT/EP02/07570

R<sup>2</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls

- 3 -

substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls

substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, und

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff

oder Schwefel unterbrochenen Ring stehen.

5

10

20

25

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sein können.

Die Verbindungen der Formel (I) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-A) und (I-B) vorliegen,

WO 03/010145

10

15

PCT/EP02/07570

-4-

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-A) und (I-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-A) und (I-B) lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, dass die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-a) bis (I-g)

### (I-d):

$$C \longrightarrow A$$
 $D \longrightarrow A$ 
 $D \longrightarrow$ 

$$C \longrightarrow A$$
 $H$ 
 $C \longrightarrow D$ 
 $E-O$ 
 $X$ 
 $Z$ 

(I-g):

worin

A, B, C, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

10

15

(A) Man erhält substituierte 4-Hydroxychinoline der Formel (I-a)

$$C \longrightarrow A \longrightarrow HO \longrightarrow X \longrightarrow Y \longrightarrow Z$$
 (I-a)

in welcher

A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

WO 03/010145 PCT/EP02/07570

- 7 -

wenn man

N-Acylanthranilsäureester der Formel (II)

$$C \xrightarrow{D} CO_2R^8$$

$$A \xrightarrow{N} O \xrightarrow{X} Z$$

$$(II)$$

5

in welcher

A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 und

R<sup>8</sup> für Alkyl (bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

Weiterhin wurde gefunden,

- (B) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A,
  B, C, D, R<sup>1</sup>, W, X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, erhält,
  wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welchen A, B,
  C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
  - (α) mit Säurehalogeniden der Formel (III)

15

$$Hal \longrightarrow R^1$$
(III)

in welcher

R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und

5

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

10 (B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV)

(IV)

in welcher

15

R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

20

25

(C) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, C, D, R<sup>2</sup>, M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V)

$$R^2$$
-M-CO-Cl

in welcher

R<sup>2</sup> und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;
- (D) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, C, D, R<sup>2</sup>, M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
(VI)

in welcher

M und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

und

25

20

15

(E) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, C, D, R<sup>3</sup>, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VII)

$$R^3$$
-SO<sub>2</sub>-Cl (VII)

in welcher

5

R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

10

15

(F) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, C, D, L, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (VIII)

$$Hal - P = \begin{pmatrix} R^4 \\ II \\ R^5 \end{pmatrix}$$
 (VIII)

in welcher

20

L, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

25 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(G) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, C, D, E, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-a), in welchen A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

5

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (IX) oder (X)

$$R^{13} R^{11}$$
 $N = (IX)$ 
 $R^{13} R^{11}$ 
 $R^{12} R^{11}$ 

in welchen

10

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

15

t für die Zahl 1 oder 2 und

 $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl) stehen,

20

25

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,
- (H) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, C, D, L, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- (α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XI)

$$R^6-N=C=L$$
 (XI)

in welcher

R<sup>6</sup> und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

(ß) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XII)

$$R^6$$
  $N$   $CI$   $(XII)$ 

10

in welcher

L, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

(I) Außerdem wurde gefunden, dass man Verbindungen der Formel (I-a) bis (I-g) erhält,

20

in welcher

A, B, C, D, W, X, Y, Z und G die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man Verbindungen der Formel (XIII)

$$C \xrightarrow{D} \xrightarrow{Q} \xrightarrow{X} Hal$$

$$Z \xrightarrow{N} O \xrightarrow{N} O$$

$$X \xrightarrow{Hal} Z$$

$$Z \xrightarrow{N} O$$

5

10

15

A, B, C, D, G, W, X und Z die oben angegebene Bedeutung wie in den Verbindungen (I-a) bis (I-g) haben und

Hal für Chlor, Brom oder Jod (bevorzugt für Brom) steht,

mit Boronsäuren der Formel (XIV)

$$Y-B \stackrel{OH}{<} (XIV)$$

in welcher

in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators umsetzt, wobei als Katalysator insbesondere Palladiumkomplexe in Frage kommen.

20

Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide, Fungizide und auch als Herbizide aufweisen.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:
- W steht bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1\text{-}C_4\text{-Halogenalkyl oder C}_1\text{-}C_6\text{-Alkoxy},$ 
  - X steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder Cyano,
- 15 Y steht bevorzugt für einen der Reste

V<sup>1</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, Phenylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio,

- $V^2$ steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy,
- $V_3$ steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy,

- steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ - $\mathbf{Z}$ Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder Cyano,
- A, B, C und D stehen bevorzugt unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff,  $C_1\text{-}C_6\text{-}Alkyl, \ Fluor, \ Chlor, \ Brom, \ Jod, \ C_1\text{-}C_6\text{-}Alkoxy, \ C_1\text{-}C_4\text{-}Halogenalkyl,}$ 10 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-S(O)<sub>n</sub>-, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

15

- steht bevorzugt für die Zahlen 0-2,  $\mathbf{n}$
- steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b),  $R^{2}$  (c),  $SO_{2}$   $R^{3}$  (d),  $P$   $R^{5}$  (e),  $R^{6}$   $R^{7}$  (g), insbesondere für (a), (b), (c) oder (g),

- in welchen
- für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht, E
- für Sauerstoff oder Schwefel steht und  $\mathbf{L}$

25

20

 $\mathbf{M}$ für Sauerstoff oder Schwefel steht, WO 03/010145 PCT/EP02/07570

5

10

15

20

25

30

R<sup>1</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere (bevorzugt ein oder zwei) nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alk-oxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alk-oxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl),

für gegebenenfalls durch Halogen oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiertes Phenoxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiertes 5-oder 6-gliedriges Hetaryloxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl (beispielsweise Pyridyloxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, Pyrimidyloxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl oder Thiazolyloxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl),

R<sup>2</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alk-oxy-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl,

WO 03/010145 PCT/EP02/07570

- 17 -

für gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> stehen bevorzugt unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio,

20

5

10

15

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

25

20

In den als bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen, auch als Substituent, wie z.B. in Halogenalkyl, für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor und Chlor.

- 5 W steht besonders bevorzugt für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Fluor, Chlor, Tri-fluormethyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,
  - X steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkoxy oder Cyano,
  - Y steht besonders bevorzugt für den Rest

$$V^{1}$$
 $V^{2}$ 

- steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder Phenyl,
  - V<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkyl oder  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkoxy,
  - Z steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkoxy,
- A, B, C und D stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl-S(O)<sub>n</sub>-, Cyano oder Nitro, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste A, B, C oder D für Wasserstoff steht,

- n steht besonders bevorzugt für die Zahlen 0 und 2,
- G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b),  $R^{2}$  (c),  $SO_{2}$   $R^{3}$  (d),  $R^{5}$  (e),  $R^{6}$   $R^{7}$  (g), insbesondere für (a), (b) oder (c),

in welchen

5

20

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- 10 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
  - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl,

- steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{16}$ -Alkenyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_2$ - $C_4$ -alkyl,
- für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder

15

20

30

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,
- steht besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Trifluormethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- $R^5$  steht besonders für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,
- steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl,

R<sup>7</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl,

- 21 -

 $R^6$  und  $R^7$  stehen besonders bevorzugt zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten  $C_4$ - $C_5$ -Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

In den als besonders bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen, auch als Substituent wie z.B. in Halogenalkyl, für Fluor, Chlor, Brom und Iod, besonders für Fluor und Chlor, ganz besonders für Fluor.

10

5

- W steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy,
- X steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Cyano (hervorgehoben für Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Trifluormethyl),
  - Y steht ganz besonders bevorzugt für den Rest

20

25

V<sup>1</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy, Cyano oder Phenyl,

- V<sup>2</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl,
- z steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl,
  Methoxy oder Trifluormethyl (hervorgehoben für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl),
- A, B, C, und D stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Reste A, B, C und D für Wasserstoff stehen,
  - G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

 $R^{1}$  (b),  $R^{2}$  (c),  $SO_{2}$   $R^{3}$  (d),  $R^{5}$  (e),  $R^{6}$   $R^{7}$  (g), insbesondere für (a), (b) oder (c),

in welchen

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- 20 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
  - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder jeweils ge-

WO 03/010145 PCT/EP02/07570

gebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

5

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Thienyl oder Pyridyl,

10

steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls dreifach durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl oder gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,
- steht ganz besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy, Trifluormethoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- 30 R<sup>5</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio,

15

20

25

- R<sup>6</sup> ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,
- $R^7$  steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_3$ - $C_4$ Alkenyl,
  - R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen ganz besonders bevorzugt zusammen für einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- In den als insbesondere bevorzugt genannten Verbindungen der Formel (I) haben die Reste folgende Bedeutung
  - W steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Ethyl,
  - X steht insbesondere bevorzugt für Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Trifluormethyl,
  - Y steht insbesondere bevorzugt für den Rest

$$V^2$$
  $\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   $\downarrow$ 

- V<sup>1</sup> steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy,
- V<sup>2</sup> steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl,

15

20

25

- Z steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Chlor oder Methyl,
- A steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff,
- B und C stehen insbesondere bevorzugt unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Fluor, Chlor, Brom, Jod oder Trifluormethyl,
  - D steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff oder Methoxy, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Reste A, B, C oder D für Wasserstoff stehen,
  - G steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b) oder  $M^2$  (c)

in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

steht insbesondere bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylthiomethyl oder jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor oder Methyl substituiertes Thienyl oder Pyridyl,

- steht insbesondere bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl oder Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Propoxyethyl, iso-Propoxyethyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.
- In den als hervorgehoben genannten Verbindungen der Formel (I) haben die Reste folgende Bedeutung:
  - W steht hervorgehoben für Wasserstoff oder Methyl,
  - X steht hervorgehoben für Chlor, Methyl oder Trifluormethyl,
- Y steht hervorgehoben für den Rest
  - V<sup>1</sup> steht hervorgehoben für Wasserstoff, Methyl, Chlor, Fluor, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy,
- V<sup>2</sup> steht hervorgehoben für Wasserstoff, Chlor oder Trifluormethyl,
  - Z steht hervorgehoben für Wasserstoff oder Methyl,
  - A steht hervorgehoben für Wasserstoff,
  - B steht hervorgehoben für Wasserstoff, Chlor oder Fluor,
  - C steht hervorgehoben für Wasserstoff, Methyl, Chlor, Brom oder Iod,

10

15

25

D steht hervorgehoben für Wasserstoff oder Methoxy, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Reste A, B, C oder D für Wasserstoff stehen,

**- 27 -**

G steht hervorgehoben für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

 $R^1$  (b) oder  $R^2$  (c)

M steht für Sauerstoff oder Schwefel,

 $R^1$  steht hervorgehoben für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, für durch Chlor substituiertes Phenyl oder für durch Chlor substituiertes Pyridyl,

R<sup>2</sup> steht hervorgehoben für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Phenyl oder Benzyl.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die
Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

ten Bedeutungen vorliegt.

10

15

25

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als insbesondere bevorzugt aufgeführ-

- 28 -

Erfindungsgemäß hervorgehoben werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als hervorgehoben aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Hervorgehoben sind außerdem Verbindungen der Formel (I), in denen G für Wasserstoff steht.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können, sofern nichts anderes angegeben ist, einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substi-

tuenten gleich oder verschieden sein können.

Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[(2-Methyl-5-(4-chlor-phenyl)-phenylace-tyl]-anthranilsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (Bα) 3-[2-Methyl-5-(4-fluor-phenyl)-phenyl]-7-fluor-4-hydroxy-chinolon und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

$$F \xrightarrow{CH_3} CH_3$$

$$CH_3$$

Verwendet man gemäß Verfahren (Bβ) 3-[(2-Chlor-4-(4-chlor-phenyl)-6-methyl-phenyl)]-6-chlor-4-hydroxy-chinolon und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c|c} CI \\ OH \\ OH \\ OH \\ CI \\ H_3C-CO \\ \hline \\ H_3C-CO \\ \hline \\ H_3C-CO \\ \hline \\ H_3C-CO \\ \hline \\ CI \\ \hline \\ H_3C-CO \\ \hline \\ CI \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \end{array}$$

Verwendet man gemäß Verfahren (C) 3-[(2-Chlor-4-(4-chlor-phenyl)-6-ethyl-phenyl]-4-hydroxy-chinolon und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

Verwendet man gemäß Verfahren (D), 3-[2-Chlor-5-(3-chlor-phenyl)-phenyl]-7chlor-4-hydroxy-chinolon und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

OCH<sub>3</sub> Base

15

Verwendet man gemäß Verfahren (E) 3-[2-Methyl-5-(3-fluor-phenyl)-phenyl]-7methoxy-4-hydroxy-chinolon und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (F) 3-[2,6-Dimethyl-3-(4-chlorphenyl)-phenyl]-6-chlor-4-hydroxy-chinolon und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluor-ethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

15

Verwendet man gemäß Verfahren (G) 3-[2,6-Dichlor-3-(4-chlorphenyl)-phenyl]-4-hydroxy-chinolon und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (Hα) 3-[2-Methyl-5-(4-chlor-phenyl)-phenyl]-4-hydroxy-chinolon und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & &$$

Verwendet man gemäß Verfahren (Hβ) 3-(2-Chlor-5-(4-chlor-phenyl)-phenyl]-4-hydroxy-chinolon und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ O \\ CI \\ CH_3 \\ CH_3 \\ -HCI \\ \end{array}$$

Verwendet man gemäß Verfahren (I) 3-(2-Methyl-5-brom-phenyl)-4-hydroxychinolon und 4-Chlorphenylboronsäure als Ausgangsprodukte, so kann der Verlauf des Verfahrens durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \\$$

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

5

$$C \xrightarrow{D} CO_2R^8$$

$$X \xrightarrow{A} H \xrightarrow{N} O \xrightarrow{X} Z$$
(II)

in welcher

A, B, C, D, W, X, Y, Z und R<sup>8</sup>

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

sind neu.

Man erhält die Acylanthranilsäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Anthranilsäurederivate der Formel (XV)

15

$$C \longrightarrow CO_2R^8$$
 $NH_2$ 
 $(XV)$ 

in welcher

A, B, C, D und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Biphenylessigsäurehalogeniden der Formel (XVI)

- 34 -

5

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968)

oder wenn man Acyl-anthranilsäuren der Formel (XVII)

$$\begin{array}{c|c} C & D \\ \hline \\ B & X \\ \hline \\ H & N \\ \hline \\ O & W \\ \hline \\ Z \end{array} \qquad (XVII)$$

in welcher

A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XVII)

$$\begin{array}{c|c} C & D \\ \hline \\ CO_2H \\ \hline \\ H & N \\ \hline \\ O & W \\ \hline \\ Z \end{array} \qquad (XVII)$$

5 in welcher

A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

10

20

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVII), wenn man Anthranilsäuren der Formel (XVIII)

in welcher

A, B, C, und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XVI)

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5

Hal für Chlor oder Brom steht,

beispielsweise nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

10

15

Die Verbindungen der Formel (XVI) sind bekannt. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren darstellen (WO 99/43 649, WO 99/48 869 und WO 99/55 673).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVI) beispielsweise, indem man substituierte Biphenylessigsäuren der Formel (XIX)

$$Y \longrightarrow X$$
 $CO_2H$ 
 $(XIX)$ 

in welcher

20 W, X, Y und Z

die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phospen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten ali-

phatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

- 37 -

Die Verbindungen der Formel (XIX) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (WO 99/43 649, WO 99/48 869 und WO 99/55 673).

Die zur Durchführung des Verfahrens B(γ) benötigten Boronsäuren der Formel (XIV)

in welcher

15

Y für gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Hetaryl steht,

sind teilweise käuflich oder lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren in einfacher Weise herstellen.

20

25

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (III), Carbonsäureanhydride der Formel (IV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (V), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VI), Sulfonsäurechloride der Formel (VII), Phosphorverbindungen der Formel (VIII) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (IX) und (X) und Isocyanate der Formel (XI) und Carbamidsäurechloride der Formel (XII) sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen bzw. Anorganischen Chemie.

WO 03/010145 - 38 -

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, C, D, W, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

PCT/EP02/07570

5

10

15

20

25

30

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, iso-Butanol und tert-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -78°C und 250°C, vorzugsweise zwischen -20°C und 150°C.

5

10

15

20

- 39 -

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B-α) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kalium-

5

10

15

20

carbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

- 40 -

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B-α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B-ß) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-a) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-ß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (B-ß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

WO 03/010145 PCT/EP02/07570 - 41 -

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-ß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B-ß) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

10

5

Im allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

15

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

20

25

30

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe,

- 42 -

wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (V) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, dass man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

25

5

10

15

20

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Verbindungen der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

;

Beim Herstellungsverfahren (D) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

- 43 -

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Nitrile, Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kalium-tert-butylat das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

20

10

15

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (VII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

- 44 -

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ester, Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kalium-tert-butylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht

nach üblichen Methoden.

10

15

20

- Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
- Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (I-e) auf 1 Mol der Verbindung (I-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phos-

WO 03/010145 - 45 - PCT/EP02/07570

phorverbindung der Formel (VIII) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

10

5

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

15

20

25

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (IX) oder Aminen der Formel (X), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. **WO** 03/010145
- 46 -

5

10

15

20

25

PCT/EP02/07570

Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-a) jeweils mit (H-α) Verbindungen der Formel (XI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (H-β) mit Verbindungen der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (H-α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XI) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Nitrile, Ester, Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (H-ß) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren orga-

- 47 -

nischen Lösungsmittel in Frage wie Nitrile, Ester, Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide

oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Ethylenacetat, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran,

Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Depro-

tonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kalium-tert-butylat) das Enolatsalz

der Verbindung (I-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln ver-

zichtet werden.

10

15

20

25

30

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder orga-

nische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat,

Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) sind Palladium(0)-Kom-

plexe als Katalysator geeignet. Eingesetzt wird beispielsweise Tetrakis-(triphenyl-

phosphin)palladium. Es eignen sich auch Palladium(II)-Verbindungen wie beispiels-

weise Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid.

Als Säureakzeptoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) kom-

men anorganische oder organische Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise

Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate, -carbonate oder -hydrogencar-

bonate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Barium- oder Ammoniumhydroxid,

Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumacetat, Natrium-, Kalium- oder

Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogen- oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalifluo-

ride, wie beispielsweise Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid, sowie tertiäre Amine, wie

Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-

benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylamino-

5

10

15

20

25

pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) kommen Wasser, organische Lösungsmittel und beliebige Mischungen davon in Betracht. Beispielhaft für die Verfahren (I) seien als organische Lösungsmittel genannt: aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlor-, Trichlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethyl-, Diisopropyl-, Methyl-tert-butyl-, Methyl-tert-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether oder Anisol; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether; Diethylenglykolmonoethylether; Wasser.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und +180°C, bevorzugt zwischen 50°C und +150°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) werden Boronsäure der Formel (XIV) und Verbindungen der Formeln (I-a) bis (I-g) im molaren Verhältnis 1:1 bis 3:1, vorzugsweise 1:1 bis 2:1 eingesetzt.

Vom Katalysator setzt man im allgemeinen 0,0005 bis 0,5 mol, vorzugsweise 0,001 mol bis 0,1 mol pro Mol der Verbindungen (I-a) bis (I-g) ein. Die Base setzt man im allgemeinen als Überschuss ein.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten,

- 49 -

Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

15

5

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

25

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

WO 03/010145 PCT/EP02/07570 - 50 -

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

15

20

25

30

10

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,

5

20

25

30

- 51 -

Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp.,
Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala,
Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp.,
Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio
hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

5

10

15

20

25

30

Die erfindunsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

- 52 -

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösli-

che Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

- 53 -

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

20

25

30

15

5

10

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-

WO 03/010145 - 54 -

PCT/EP02/07570

Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsul-fonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

25

20

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

## Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

5

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

10

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

15

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

20

25

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

30

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl,
Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax,
Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

25

20

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

30

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

5

Dagger G,

OK-8705,

10 OK-8801,

 $\alpha$ -(1,1-Dimethylethyl)- $\beta$ -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

 $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)-ß-fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

 $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)-ß-methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

15 α-(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)-β-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

(E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

20

{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

25 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

30 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,

- 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
- 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
- 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
- 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
- 5 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
  - 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
  - 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
  - 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
  - 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-ß-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-
- methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
  - 2-Aminobutan,
  - 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
  - 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
  - 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
- 15 2-Phenylphenol(OPP),
  - 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
  - 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
  - 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
  - 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
- 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
  - 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
  - 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
  - 8-Hydroxychinolinsulfat,
  - 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
- bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat, cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
  - cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,
  - Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
- Kaliumhydrogencarbonat,Methantetrathiol-Natriumsalz,

Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat, Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat, Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat, N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid. N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid, 5 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid, N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid, N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin, N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin, 10 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid, N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid, N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid, N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid, N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz, 15 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat, O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat, S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat, spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on 4-[3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

20

25

## Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

## Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,
Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,
Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp.,

Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

## Granuloseviren

5

25

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

**WO** 03/010145

PCT/EP02/07570

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kernpolyederviren

5 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,

- 61 **-**

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

15

10

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ribavirin

25

30

20

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,

Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

5

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

- 10 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
  - (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
- 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
  - 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
- 20 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
  - 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
  - 3-Methylphenyl-propylcarbamat
  - 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
  - 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-
- 25 3(2H)-pyridazinon
  - 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
  - 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon Bacillus thuringiensis strain EG-2348
- Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

- [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
- Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
- Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
  - N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
  - N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin
- N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
  - N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
  - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
  - N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid
  - 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-
- propoxy]-benzol

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

WO 03/010145 PCT/EP02/07570 - 64 -

5

10

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch

5

10

15

20

25

30

konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

- 65 -

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle,

5

10

15

20

25

30

- 66 -

Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

WO 03/010145 - 67 -

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen.

PCT/EP02/07570

Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

20

25

5

10

15

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

10

15

- 68 -

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.
- Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten,

Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

15

20

25

5

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

WO 03/010145

- 70 -

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

PCT/EP02/07570

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

5

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

25

30

15

20

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

WO 03/010145 PCT/EP02/07570 - 71 -

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

10

15

20

25

30

5

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von WO 03/010145 PCT/EP02/07570 - 72 -

aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise  $\alpha$ -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

15

30

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

WO 03/010145 PCT/EP02/07570

5

10

15

20

30

- 73 **-**

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch- chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

10

5

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

15

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

20

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

25

30

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

10

15

20

25

5

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

30 Algizide wie

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

## 5 Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluor-folpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

20

30

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb; oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

WO 03/010145 PCT/EP02/07570 - 77 -

5

10

15

20

25

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

5

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

10

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

15 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

- Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.
- Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

30

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

10

5

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

20

25

30

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

WO 03/010145 PCT/EP02/07570 - 80 -

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und

Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

25

5

10

15

20

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus,

WO 03/010145 - 81 -

Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

PCT/EP02/07570

5

10

15

20

25

30

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenen-

**WO** 03/010145
- 82 -

falls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

PCT/EP02/07570

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

15

5

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

25

30

20

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen

5

10

25

- 83 -

und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
- Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern ("Safenern") zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

5

10

15

20

25

30

- 84 -

Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-Pethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fome-Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron,

WO 03/010145 PCT/EP02/07570 - 85 -

5

10

15

20

25

30

Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Tritosulfuron.

Für die Mischungen kommen weiterhin bekannte Safener in Frage, beispielsweise: AD-67, BAS-145138, Benoxacor, Cloquintocet (-mexyl), Cyometrinil, 2,4-D, DKA-24, Dichlormid, Dymron, Fenclorim, Fenchlorazol (-ethyl), Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen (-ethyl), MCPA, Mecoprop (-P), Mefenpyr (-diethyl), MG-191, Oxabetrinil, PPG-1292, R-29148.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

5

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

10

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

15

Fungizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

20

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

~ ~

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

25

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

30

Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;

	Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
	Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;
5	Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder
	Pseudoperonospora cubensis;
10	Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;
10	Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;
	Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;
15	Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
	Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
20	Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;
20	Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;
	Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea
25	(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
	Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus
30	(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
	Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

	Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;
5	Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;
J	Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;
	Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;
10	Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;
	Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;
15	Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;
10	Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;
	Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;
20	Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;
	Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;
25	Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;
23	Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.
	Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte
30	gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

WO 03/010145 PCT/EP02/07570

5

10

20

25

30

- 89 -

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, daß die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokolation mit unerwünschten Mikroorgansimen weitgehende Resistenz gegen diese Mirkroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

- 90 -

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

20

15

5

10

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt: Alternaria, wie Alternaria tenuis,

Aspergillus, wie Aspergillus niger,

25

Chaetomium, wie Chaetomium globosum,

Coniophora, wie Coniophora puetana,

Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

**WO** 03/010145
- 91 -

PCT/EP02/07570

Penicillium, wie Penicillium glaucum,

Polyporus, wie Polyporus versicolor,

5 Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,

Trichoderma, wie Trichoderma viride,

10

20

25

30

Escherichia, wie Escherichia coli,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

15 Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, alipha-

WO 03/010145 PCT/EP02/07570 - 92 -

tische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

20

25

30

15

5

10

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

10

5

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

### Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

20

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

25

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

30

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

- 94 -

Guazatin,

10

5

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

20

15

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin,
Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon,

Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

5

10

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

20 OK-8705,

OK-8801,

 $\alpha\hbox{-}(1,1\hbox{-}Dimethylethyl)\hbox{-}\beta\hbox{-}(2\hbox{-}phenoxyethyl)\hbox{-}1H\hbox{-}1,2,4\hbox{-}triazol\hbox{-}1\hbox{-}ethanol,$ 

 $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)-ß-fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

25  $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

30 (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

- {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
- 5 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim, 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
  - 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
  - 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
- 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
  - 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
  - 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
  - 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
- 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
  - 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
  - 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
  - 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
  - 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
- 20 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
  - 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
  - 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-ß-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
  - 2-Aminobutan,
- 25 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
  - 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
  - 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
  - 2-Phenylphenol(OPP),
- 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
  - 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,

3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,

3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,

4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,

5 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,

8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin, 8-Hydroxychinolinsulfat,

10 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,

bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat, cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,

Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,

Kaliumhydrogencarbonat,

20

15

Methantetrathiol-Natriumsalz,

Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat, Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat, Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,

- N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
  N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
  N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
  N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
  N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
- N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
  N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,

WO 03/010145 PCT/EP02/07570

- 98 -

N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,

N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,

5

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat, O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

4-[3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

### Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

#### Insektizide / Akarizide / Nematizide:

20

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

WO 03/010145

- 99 -

PCT/EP02/07570

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

20

5

10

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

25 Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,

5

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

15

Quinalphos,

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Thetacypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

25

- 101 -

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-

- furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
  - (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
  - 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-
- 10 imin
  - 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
  - 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
  - 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
  - 3-Methylphenyl-propylcarbamat
  - 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
  - 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-
- 3(2H)-pyridazinon
- 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
  - 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon Bacillus thuringiensis strain EG-2348
  - Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
- Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester
  - [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
  - Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
  - Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
- N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

WO 03/010145 - 102 -

PCT/EP02/07570

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

5 N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol

10

15

20

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sproßpilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton mentagrophytes,

Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfaßbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

25

30

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoff-

WO 03/010145 PCT/EP02/07570 - 103 -

5

10

15

zubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

## Herstellungsbeispiele

# Beispiel I-a-1

5

Zu 3,8 g Kalium-tert.-butylat in 20 ml wasserfreien Dimethylformamid (DMF) tropft man bei 20°C 6,2 g der Verbindung gemäß Beispiel II-1 in 10 ml wasserfreiem DMF.

10

Man rührt bei 40°C bis die Reaktion beendet ist (dünnschichtchromatographische (DC)Kontrolle). Man gibt 100 ml Eiswasser zu, säuert mit konz. Salzsäure auf pH 2 an und saugt ab.

15

Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Essigsäureethylester, 10:1). Ausbeute: 5,5 g (97 % der Theorie), Fp.: 311°C.

In Analogie zu Beispiel I-a-1 und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-a)

M	X	Y	Z	A	В	C	D	Fp°C	Γ
CI	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н	H	H	Br	H	280	
D	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н	H	CI	H	H	336	<u> </u>
	CH <sub>3</sub>	5-(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	258	<u> </u>
	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	Н	H	CI	Н	296	<del>                                     </del>
	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	CI	H	H	211	<del></del>
	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4-CH <sub>3</sub>	H	CI	H	H	371	<del></del>
	ロ	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н	H	CI	Н	H	347	1
	CH <sub>3</sub>	5-(3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н	H	CI	Н	H	301	
	CH <sub>3</sub>	5-(4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	CI	H	H	315	
									٦,

BspNr.	M	×	Y	Z	A	В	ر ا	D	Fp°C
I-a-11	Н	$CH_3$	5-(3,5-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )	H	H	CI	H	H	333
I-a-12	H	CH <sub>3</sub>	5-(3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )	H	H	CI	H	H	329
I-a-13	H	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	<u> </u>	H	H	283
I-a-14	H	CH <sub>3</sub>	5-(3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	CI	田	H	286
I-a-15	Н	CF <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	CI	田	II	220
I-a-16	H	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	H	<b>—</b>	H	265
I-a-17	H	CI	5-(3-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	CI	H	Н	>385
I-a-18	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Ш	H	ſŢ,	H	H	>270
I-a-19	H	CH <sub>3</sub>	5-(4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	[ <del>*</del> .	H	H	>270
I-a-20	H	CH <sub>3</sub>	5-(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	ĮΤ	H	H	>275
1-a-21	H	CH <sub>3</sub>	5-(3-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Ш	H	נדי	二	H	268
I-a-22	H	CH <sub>3</sub>	5-(4-OCF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Ш	H	ĹŢ.	Н	Н	270

# Beispiel I-b-1

- Zu 1,1 g der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 in 40 ml wasserfreiem Essigsäureethylester gibt man 0,46 ml (3,3 mmol) Triethylamin. Man rührt unter Rückfluß und gibt 0,35 ml (0,0035 Mol) Isobuttersäurechlorid in 5 ml wasserfreiem Essigsäureethylester zu.
- 10 Man rührt 1 Tag unter Rückfluß.

Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in Dichlormethan gelöst und mit 0,5 N Natriumhydroxidlösung gewaschen.

Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Essigsäureethylester, 3:1). Ausbeute: 0,45 g (35 % der Theorie), Fp.: 379°C.

In Analogie zu Beispiel (I-b-1) und gemäß der allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-b)

,	1	<u> </u>	1	
Fp°C	231	283	234	249
R1	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C	CINCIPAL
D	H	H	H	工
2	Br	H	H	Н
B	H	CI	CI	CI
A	H	H	H	H
Z	Н	H	H	H
V	5-(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4-(4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	4-(4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
×	$CH_3$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
W	Н	H	H	工
BspNr.	I-b-2	[I-b-3	I-b-4	I-b-5

#### Beispiel I-c-1

Zu 1,1 g der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 in 30 ml wasserfreien Dichlormethan und 0,42 ml Triethylamin gibt man bei 10-20°C 0,3 ml Chlorameisensäureethylester in 5 ml wasserfreien Dichlormethan. Man rührt bei 20°C bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle) und rotiert das Lösungsmittel ab. Der Niederschlag wird in Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit 20 ml 0,5 N Natriumhydroxidlösung gewaschen, getrocknet und eingeengt.

Es erfolgt eine säulenchromotographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan/Essigsäureethylester 3:1).

Ausbeute: 0,6 g (46 % der Theorie), Fp.: 260°C

In Analogie zu Beispiel (I-c-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-c)

Fp°C	257	223	248	238	286	178	247	266
R <sup>2</sup>	$C_2H_5$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	$C_6H_5$	$C_6H_5CH_2$
M	0	0	0	0	0	0	0	S
D	Н	H	H	H	H	H	H	Н
C	Br	H	H	H	H	H	H	Н
В	H	CI	CI	CI	CI	C	CI	CI
A	Н	H	H	H	H	Ħ	H	Н
Z	H	H	H	H	H	H	H	H
Ā	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
×	$CH_3$	CH <sub>3</sub>	CI	$CH_3$	CH <sub>3</sub>	CI	CI	CI
M	H	H	H	H	Н	H	H	H
BspNr.	I-c-2	I-c-3	I-c-4	I-c-5	J-c-6	I-c-7	I-c-8	6-0-I

#### Beispiel II-1

3,8 g Anthranilsäuremethylester in 100 ml wasserfreien Tetrahydrofuran und 10 ml Triethylamin werden vorgelegt. Dazu gibt man 6,5 g 2-Methyl-5-(4-chlor-phenyl)-phenylessigsäure und rührt 15 min bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 5,5 ml Triethylamin tropft man sofort 1,4 ml Phosphoroxychlorid so zu, dass die Lösung mässig siedet. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (n-Hexan/Essigsäureethylester, 2:1) gereinigt. Ausbeute: 8,5 g (86 % der Theorie), Fp. 127°C.

In Analogie zu Beispiel (II-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (II)

									<del></del>		<del></del> ,
Fp°C	125	145	155	132	118	134	130	140	122	134	181
R8	$\mathrm{CH}_3$	$CH_3$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH3	CH <sub>3</sub>	CH3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH3	$ m CH_3$
D	H	H	耳	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
ر ا	Br	H	H	H	H	H	Н	CH <sub>3</sub>	CI	H	H
B	H	CI	CI	CI	CI	CI	CI	H	H	CI	CI
A	H	Н	Н	H	Н	Н	H	H	Н	H	Н
Z	Н	H	4-CH <sub>3</sub>	H	H	Н	H	H	Н	H	H
Y	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(3-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	5-(3,5-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
×	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
M	H	H	H	H	H	II	CH <sub>3</sub>	II	H	耳	H
BspNr.	II-2	II-3	II-4	II-5	9-II	L-1	8-II	6-II	II-10	II-11	II-12

BspNr.	M	X	Y	Z	А	В	С	D	R8	Fp°C
II-13	H	$\mathrm{CH}_3$	5-(3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )	H	Н	CI	Н	Н	$ m CH_3$	119
II-14	H	CH <sub>3</sub>	5-(3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	CI	二	H	$ m CH_3$	102
II-15	H	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	H	[II.4	H	H	$CH_3$	68
II-16	H	CH <sub>3</sub>	5-(4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	口	H	田	J	Ħ	$CH_3$	140
II-17	H	CF <sub>3</sub>	5-(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н	H	CI	Н	Н	$ m CH_3$	128
II-18	H	CH <sub>3</sub>	5-(3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н	Н	F	Н	Н	$ m CH_3$	braunes zähes Öl 97 % nach LC/MS
II-19	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	Н	Ħ	Н	Н	$CH_3$	braunes zähes Öl 95 % nach LC/MS
11-20	耳	$ m CH_3$	5-(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	H	Н	[II.4	Н	П	$ m CH_3$	oranges dickflüssi- ges Öl 58 % nach LC/MS
II-21	H	CH <sub>3</sub>	5-(4-OCF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н	Н	Ħ	Н	Н	CH <sub>3</sub>	braunes Öl 64 % nach LC/MS
II-22	Н	CH <sub>3</sub>	5-(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Н	H	Ħ	Н	Н	CH <sub>3</sub>	braunes Öl 72 % nach LC/MS

gung zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-a) verwendet. Die Verbindungen II-18 bis II-22 wurden ohne weitere Reini

WO 03/010145

- 114 -

PCT/EP02/07570

#### Beispiel A

#### Meloidogyne-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, Meloidogyne incognita-Ei-Larvensuspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass keine Gallen gefunden wurden; 0 % bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der der unbehandelten Kontrolle entspricht.

20

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

# Tabelle A pflanzenschädigende Nematoden

#### Meloidogyne-Test

Wirkstoffkon-	Wirkung
zentration in ppm	in % nach 14 <sup>d</sup>
20	90
	zentration in ppm

WO 03/010145

#### Beispiel B

#### Phaedon-Larven-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

20

15

10

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

- 117 -

## Tabelle B pflanzenschädigende Insekten

#### Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentra-	Abtötungsgrad
	tion in ppm	in % nach 7d
		····
Bsp. I-a-3	500	100

WO 03/010145

PCT/EP02/07570
- 118 -

#### Beispiel C

#### Plutella-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20

10

15

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

## Tabelle C pflanzenschädigende Insekten

#### Plutella-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentra-	Abtötungsgrad
	tion in ppm	in % nach 7 <sup>d</sup>
Bsp. I-a-3	500	100

**WO** 03/010145 - 120 -

PCT/EP02/07570

#### Beispiel **D**

#### Spodoptera exigua-Test

5

10

15

20

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera exigua) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

- 121 -

# Tabelle D pflanzenschädigende Insekten Spodoptera exigua-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentra-	Abtötungsgrad
	tion in ppm	in % nach 7 <sup>d</sup>
Bsp. I-a-3	500	90

WO 03/010145

- 122 **-**

PCT/EP02/07570

#### Beispiel E

#### Spodoptera frugiperda-Test

5

20

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1

Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera frugiperda) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle E

pflanzenschädigende Insekten

Spodoptera frugiperda -Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentra-	Abtötungsgrad
	tion in ppm	in % nach 7 <sup>d</sup>
Bsp. I-a-1	500	100
r		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Bsp. I-a-3	500	100

**WO** 03/010145 - 124 -

PCT/EP02/07570

#### Beispiel F

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

20

10

15

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle F

pflanzenschädigende Milben

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentra- tion in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 <sup>d</sup>
Bsp. I-a-1	100	99
Bsp. I-a-2	100	95
Bsp. I-a-3	100	95
Bsp. I-c-1	100	90
Bsp. I-c-3	100	95
Bsp. I-b-1	100	90
Bsp. I-b-3	100	90

**WO** 03/010145 - 126 -

PCT/EP02/07570

#### Beispiel G

#### Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

5 Lösungsmittel:

10

15

20

49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Gurkenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von Sphaerotheca fuliginea inokuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 70 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle G

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Wirkstoffe	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Bsp. I-a-3	750	100
Bsp. I-c-3	750	100
Bsp. I-b-1	750	80
Bsp. I-b-3	750	80
44		

**WO** 03/010145 - 128 -

PCT/EP02/07570

#### Beispiel H

#### Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

5 Lösungsmittel:

10

15

20

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension des Apfelmehltauerregers *Podosphaera leucotricha* inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

- 129 -

TABELLE H
Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
Bsp. I-a-3	100	89
Bsp. I-a-13	100	91

5

**WO** 03/010145 - 130 -

PCT/EP02/07570

#### Beispiel I

#### Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

5 Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

15

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inokuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% im Gewächshaus aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

- 131 -

TABELLE I
Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an	% Wirkungsgrad
	Wirkstoff in g/ha	
Bsp. I-a-3	100	100
Bsp. I-a-13	100	97

5

WO 03/010145 - 132 -

PCT/EP02/07570

#### Beispiel J

#### Venturia - Test (Apfel) / protektiv

5 Lösungsmittel:

15

25

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

- 133 -

TABELLE J

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an	% Wirkungsgrad
	Wirkstoff in g/ha	
Bsp. I-a-3	100	99
Bsp. I-a-13	100	100

5

WO 03/010145 - 134 -

PCT/EP02/07570

#### Beispiel K

#### Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

5 Lösungsmittel:

15

20

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator:

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit *Botrytis cinerea* bewachsene Agarstückehen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

2 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

### TABELLE K Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an	% Wirkungsgrad
	Wirkstoff in g/ha	
Bsp. I-a-3	500	94
Bsp. I-a-13	500	99

WO 03/010145 - 136 - PCT/EP02/07570

#### Beispiel L

#### Pyricularia-Test (Reis) / protektiv

5 Lösungsmittel:

10

15

50 Gew.-Teile N,N-Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gew.-Teil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Pyricularia oryzae inokuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 25°C aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

- 137 -

## TABELLE L Pyricularia-Test (Reis) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge	Wirkungsgrad
	an Wirkstoff	in %
	in g/ha	
Bsp. I-a-3	375	92

5

**WO** 03/010145 - 138 -

PCT/EP02/07570

#### Beispiel M

#### Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten – Behandlung transgener Pflanzen

5 Testinsekt:

Diabrotica balteata – Larven im Boden

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und läßt diese bei 20°C stehen.

20

25

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

WO 03/010145

- 139 -

PCT/EP02/07570

#### Beispiel N

Heliothis virescens – Test – Behandlung transgener Pflanzen

5 Lösungsmittel:

10

15

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

#### Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)

$$\begin{array}{c|c}
C & D & X \\
B & X & Y \\
A & N & G & X \\
H & O & W
\end{array}$$
(I)

5

in welcher

W für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Halogenalkyl oder Alkoxy steht,

10

X für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano steht,

15

Y für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Hetaryl steht,

Z für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Cyano steht,

20

A, B, C und D unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Alkyl-S(O)<sub>n</sub>, für Halogen, Cyano oder Nitro oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

n für die Zahlen 0-2 steht,

25

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- 141 -

steht,

worin

10

15

20

25

5 E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, in welchem eine oder mehrere Methylengruppen durch Heteroatome ersetzt sein können, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl,

Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

R<sup>2</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio oder für

jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, und

5

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Ring stehen.

10

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

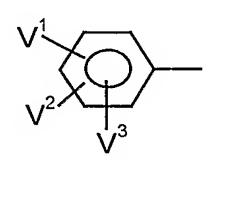
15

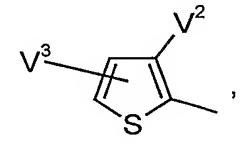
für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_4$ -Halo-W genalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy steht,

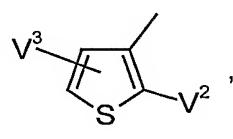
für Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder Cyano steht,

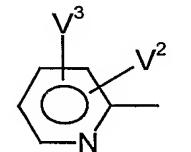
20

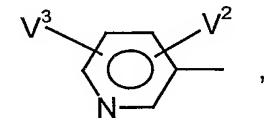
für einen der Reste Y

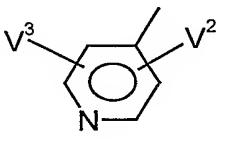












steht,

 $V^1$ 

X

für Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano

oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkoxy, Phenylthio- $C_1$ - $C_4$ -alkyl Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio steht,

5

für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- $V^2$ Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy steht,

10

- $V^3$ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy steht,
- für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogen-Z alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder Cyano steht,

15

A, B, C und D unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-S(O)<sub>n</sub>-, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

20

für die Zahlen 0-2 steht,  $\mathbf{n}$ 

G

für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b),  $R^{2}$  (c),  $SO_{2}$   $R^{3}$  (d),  $R^{5}$  (e)  $R^{6}$   $R^{7}$  (g) steht,

25

in welchen

		E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
		L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
5		M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
	R <sup>1</sup>	für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl, $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_8$ -alkyl, $C_1$ - $C_8$ -Alkyl-thio- $C_1$ - $C_8$ -alkyl, Poly- $C_1$ - $C_8$ -alkoxy- $C_1$ - $C_8$ -alkyl oder gegebenen-
10		falls durch Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl oder C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkoxy substituiertes C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,
15		für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl, $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy, $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio oder $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,
20		für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl oder $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl,
25		für gegebenenfalls durch Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl,
		für gegebenenfalls durch Halogen oder $C_1$ - $C_6$ -Alkyl substituiertes Phenoxy- $C_1$ - $C_6$ -alkyl oder
30		für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -alkyl steht,

 $R^2$ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C20-Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy- $C_2$ - $C_8$ -alkyl,  $Poly-C_1$ - $C_8$ alkoxy-C2-C8-alkyl,

5

für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes C3-C8-Cycloalkyl oder

10

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

 $R^3$ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C8-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C2-Alkyl, C1-C2-Alkoxy, C1-C2-Alkylamino, Di-(C1-C8-alkyl)amino, C1-C8-Alkylthio, C2-C8-Alkenylthio, C3-C7--Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

25

20

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C8-Alkyl, C3-C8-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C1-C8-Halogenalkyl, C1-C8-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

- 5 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
  - W für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Fluor, Chlor, Trifluormethyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy steht,
- 10 X für Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkoxy oder Cyano steht,
  - Y für den Rest

$$V^1$$
 $V^2$ 
,

v steht

15

- V<sup>1</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Nitro, Cyano oder Phenyl steht,
- 20  $V^2$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkoxy steht,
  - Z für Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkoxy steht,

25

A, B, C und D unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_2$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_2$ -Alkyl- $S(O)_n$ -, Cyano oder Nitro stehen, mit

der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste A, B, C oder D für Wasserstoff steht,

n für die Zahlen 0 und 2 steht,

5

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$P$$
 $P$ 
 $P$ 
 $P$ 
 $P$ 
 $R^{4}$ 
 $R^{5}$ 
 $P$ 
 $R^{5}$ 
 $R^{6}$ 
 $R^{7}$ 
 $R^{7}$ 
 $R^{7}$ 
 $R^{7}$ 
 $R^{7}$ 
 $R^{9}$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{3}$ 
 $R^{5}$ 
 $R^{5}$ 
 $R^{6}$ 
 $R^{7}$ 
 $R^{7$ 

in welchen

10

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

20

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

10

15

25

30

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl substituiertes Pyridyl oder Thienyl steht,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- für gegebenenfalls dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,
- für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Trifluormethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,
  - $R^5$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio steht,
  - für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach

bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl steht,

 $R^7$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyl steht,

5

- $R^6$  und  $R^7$  zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten  $C_4$ - $C_5$ -Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- 10 4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
  - W für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy steht,

15

- X für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Cyano steht,
- Y für den Rest

$$V^{1}$$
 $V^{2}$ 
steht,

20

V¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy, Cyano oder Phenyl steht,

25

V<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl steht,

10

15

20

25

- Z für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Trifluormethyl steht,
- A, B, C, und D unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Reste A, B, C und D für Wasserstoff stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b),  $R^{2}$  (c),  $R^{3}$  (d),  $R^{5}$  (e),  $R^{6}$  (g) steht,

in welchen

- E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
  - für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

5

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Thienyl oder Pyridyl steht,

10

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

15

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluor-methyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

20

für gegebenenfalls dreifach durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl oder gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,

für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy, Trifluormethoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

 $R^5$ 

für Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio steht,

30

25

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl steht,

10

15

20

25

R<sup>7</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl steht,

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> zusammen für einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

5. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

W für Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Ethyl steht,

X für Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Trifluormethyl steht,

Y für den Rest

$$V^2$$
 $\downarrow$ 
steht,

V<sup>1</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy steht,

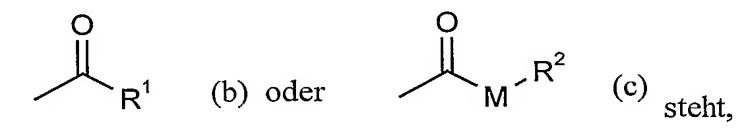
V<sup>2</sup> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl steht,

Z für Wasserstoff, Chlor oder Methyl steht,

A für Wasserstoff steht,

B und C unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Fluor, Chlor, Brom, Jod oder Trifluormethyl stehen,

- D für Wasserstoff oder Methoxy steht, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Reste A, B, C oder D für Wasserstoff stehen,
- G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10

für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Ethylthiomethyl oder jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

15

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

20

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor oder Methyl substituiertes Thienyl oder Pyridyl steht,

 $R^2$ 

für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl oder Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Propoxyethyl, iso-Propoxyethyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

25

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von
  - (A) Verbindungen der Formel (I-a)

in welcher

A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

Verbindungen der Formel (II)

$$C \xrightarrow{D} CO_2R^8$$

$$X \xrightarrow{A} N \xrightarrow{V} Q \xrightarrow{V} Y$$

$$Z \qquad (II)$$

in welcher

15

A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

R<sup>8</sup> für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

5

(B) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, C, D, R<sup>1</sup>, W, X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welchen A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

10

(α) mit Säurehalogeniden der Formel (III)

$$Hal \bigvee_{Q} R^{1}$$
 (III)

15

in welcher

- R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und
- Hal für Halogen steht

20

oder

(ß) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV)

25

$$R^{1}$$
-CO-O-CO- $R^{1}$  (IV)

in welcher

R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

WO 03/010145

5

10

15

20

25

30

PCT/EP02/07570

- 156 -

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(C) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, C, D, R<sup>2</sup>, M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V)

 $R^2$ -M-CO-Cl (V)

in welcher

R<sup>2</sup> und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(D) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, C, D, R<sup>2</sup>, M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
(VI)

in welcher

M und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

und

10

(E) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, C, D, R<sup>3</sup>, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

15

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VII)

$$R^3$$
-SO<sub>2</sub>-Cl (VII)

in welcher

20

R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

25

(F) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, C, D, L, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (VIII)

in welcher

5

L, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(G)

Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, C, D, E, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

Verbindungen der Formel (I-a), in welchen A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (IX) oder (X)

20

$$R^{13} R^{11}$$

$$N = (OR^{11})_t (IX)$$

$$R^{13} R^{11}$$

$$R^{12} R^{11}$$

in welchen

25

für ein ein- oder zweiwertiges Metall, Me

für die Zahl 1 oder 2 und t

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

5

(H) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, C, D, L, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a), in welcher A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

10

(α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XI)

$$R^6-N=C=L$$
 (XI)

15

in welcher

R<sup>6</sup> und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

(ß) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XII)

$$R^6$$
  $N$   $CI$   $R^7$   $N$   $CI$   $(XII)$ 

25

in welcher

L, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt;

5

(I) Verbindungen der Formel (I-a) bis (I-g)

10

in welcher

A, B, C, D, W, X, Y, Z und G die oben angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formel (XIII)

15

in welcher

20

A, B, C, D, G, W, X und Z die oben angegebene Bedeutung wie in den Verbindungen (I-a) bis (I-g) haben und

Hal für Chlor, Brom oder Jod steht,

mit Boronsäuren der Formel (XIV)

$$Y-B \stackrel{OH}{<} (XIV)$$

5

in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat,

10

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators umsetzt.

7. Verbindungen der Formel (II)

15

$$C \xrightarrow{D} CO_2R^8$$

$$X \xrightarrow{A} H \xrightarrow{N} O \xrightarrow{V} Z$$
(II)

in welcher

A, B, C, D, W, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben.

8. Verbindungen der Formel (XVII)

$$\begin{array}{c|c}
C & D \\
CO_2H \\
X \\
H & N \\
O & W \\
Z
\end{array}$$
(XVII)

in welcher

5

10

15

A, B, C, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

- 9. Schädlingsbekämpfungsmittel, Herbizide und Fungizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
  - 10. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, unerwünschten Pflanzenbewuchs und Pilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge, unerwünschten Pflanzenbewuchs, Pilzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
  - Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, unerwünschtem Pflanzenbewuchs und Pilzen.

20

25

12. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, Herbiziden und Fungiziden, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

**WO** 03/010145 - 163 -

13. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, Herbiziden und Fungiziden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Iη tional Application No Ful/EP 02/07570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D215/22 C07C233/54 A01N43/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### **B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 CO7D CO7C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 27080 A (LINDELL STEPHEN DAVID; MAHONY MARY JOSEPHINE O (GB); AGREVO UK LTD) 25 June 1998 (1998-06-25) abstract example 24 claims	1-13
Υ	EP 0 567 828 A (BASF AG) 3 November 1993 (1993-11-03) abstract page 62; example 2.402 claims	1-13
	_/	

Further documents are listed in the continuation of box C.	γ Patent family members are listed in annex.
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>"E" earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul>	<ul> <li>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search  28 August 2002	Date of mailing of the international search report $04/09/2002$
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL – 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31–70) 340–3016	Authorized officer  Stix-Malaun, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II ational Application No

Category °	ROWLEY M ET AL: "Effect of Plasma Protein Binding on in Vivo Activity and Brain Penetration of Glycine/NMDA Receptor	Relevant to claim No.  1,6-8
A	Binding on in Vivo Activity and Brain	1,6-8
	Antagonists" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. WASHINGTON, US, vol. 40, no. 25, 1997, pages 4053-4068, XP002144462 ISSN: 0022-2623 cited in the application page 4055 Scheme 2, Scheme 3 page 4056; table 1 page 4057; table 1 page 4058; table 2	
A	WO 93 11115 A (MERCK SHARP & DOHME) 10 June 1993 (1993-06-10) cited in the application claims	1,6-8
	EP 0 481 676 A (MERCK SHARP & DOHME)  22 April 1992 (1992-04-22)  cited in the application  claims	1,6-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nformation on patent family members

In ional Application No
PUI/EP 02/07570

<del></del>			
Publication date		Patent family member(s)	Publication date
25-06-1998	AU WO	7738298 A 9827080 A1	15-07-1998 25-06-1998
03-11-1993	AT AU CA DE DK EP GR HU IL JP NZ	133405 T 3822793 A 2094359 A1 59301487 D1 567828 T3 0567828 A2 2083217 T3 3019251 T3 64176 A2 105357 A 6080621 A 247514 A	15-02-1996 04-11-1993 31-10-1993 07-03-1996 20-05-1996 03-11-1993 01-04-1996 30-06-1996 28-12-1993 13-07-1997 22-03-1994 28-03-1995
10-06-1993	EP WO JP US	0620812 A1 9311115 A2 7501337 T 5614532 A	26-10-1994 10-06-1993 09-02-1995 25-03-1997
22-04-1992	AT CA DE DE EP IE JP JP LT US US	148458 T 2053465 A1 69124454 D1 69124454 T2 0481676 A1 913671 A1 2045429 C 5112531 A 7080853 B 491 A , B 5348962 A 5559125 A	15-02-1997 20-04-1992 13-03-1997 07-08-1997 22-04-1992 22-04-1992 09-04-1996 07-05-1993 30-08-1995 25-11-1994 20-09-1994 24-09-1996
	25-06-1998 03-11-1993 10-06-1993	25-06-1998 AU WO  03-11-1993 AT AU CA DE DK EP ES GR HU IL JP NZ  10-06-1993 EP WO JP US  22-04-1992 AT CA DE DE EP IE JP	2506-1998 AU 7738298 A WO 9827080 A1  03-11-1993 AT 133405 T AU 3822793 A CA 2094359 A1 DE 59301487 D1 DK 567828 T3 EP 0567828 A2 ES 2083217 T3 GR 3019251 T3 HU 64176 A2 IL 105357 A JP 6080621 A NZ 247514 A  10-06-1993 EP 0620812 A1 WO 9311115 A2 JP 7501337 T US 5614532 A  22-04-1992 AT 148458 T CA 2053465 A1 DE 69124454 D1 DE 69124454 D1 DE 69124454 T2 EP 0481676 A1 IE 913671 A1 JP 2045429 C JP 5112531 A JP 7080853 B LT 491 A ,B US 5348962 A

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir itionales Aktenzeichen PCI/EP 02/07570

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D215/22 C07C233/54 A01N43/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 CO7D CO7C A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 98 27080 A (LINDELL STEPHEN DAVID; MAHONY MARY JOSEPHINE O (GB); AGREVO UK LTD) 25. Juni 1998 (1998-06-25) Zusammenfassung Beispiel 24 Ansprüche	1-13
Y	EP 0 567 828 A (BASF AG) 3. November 1993 (1993-11-03) Zusammenfassung Seite 62; Beispiel 2.402 Ansprüche -/	1-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist  "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. August 2002	04/09/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Stix-Malaun, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II ationales Aktenzeichen
rui/EP 02/07570

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ROWLEY M ET AL: "Effect of Plasma Protein Binding on in Vivo Activity and Brain Penetration of Glycine/NMDA Receptor Antagonists" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. WASHINGTON, US, Bd. 40, Nr. 25, 1997, Seiten 4053-4068, XP002144462 ISSN: 0022-2623 in der Anmeldung erwähnt Seite 4055 Scheme 2, Scheme 3 Seite 4056; Tabelle 1 Seite 4057; Tabelle 1 Seite 4058; Tabelle 2	1,6-8
Α	WO 93 11115 A (MERCK SHARP & DOHME) 10. Juni 1993 (1993-06-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1,6-8
	EP 0 481 676 A (MERCK SHARP & DOHME) 22. April 1992 (1992-04-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1,6-8

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentl

jen, die zur selben Patentfamilie gehören

li itionales Aktenzeichen

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9827080	A	25-06-1998	AU WO	7738298 A 9827080 A1	15-07-1998 25-06-1998
EP 0567828	A	03-11-1993	AT AU CA DE DK EP ER HU JP NZ	133405 T 3822793 A 2094359 A1 59301487 D1 567828 T3 0567828 A2 2083217 T3 3019251 T3 64176 A2 105357 A 6080621 A 247514 A	15-02-1996 04-11-1993 31-10-1993 07-03-1996 20-05-1996 03-11-1993 01-04-1996 30-06-1996 28-12-1993 13-07-1997 22-03-1994 28-03-1995
WO 9311115	Α	10-06-1993	EP WO JP US	0620812 A1 9311115 A2 7501337 T 5614532 A	26-10-1994 10-06-1993 09-02-1995 25-03-1997
EP 0481676	A	22-04-1992	AT CA DE DE DE JP JP JP US US	148458 T 2053465 A1 69124454 D1 69124454 T2 0481676 A1 913671 A1 2045429 C 5112531 A 7080853 B 491 A ,B 5348962 A 5559125 A	15-02-1997 20-04-1992 13-03-1997 07-08-1997 22-04-1992 22-04-1992 09-04-1996 07-05-1993 30-08-1995 25-11-1994 20-09-1996